

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

BEST AVAILABLE COPY

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 24 May 2000 (24.05.00)	
International application No. PCT/JP99/05652	Applicant's or agent's file reference P188
International filing date (day/month/year) 14 October 1999 (14.10.99)	Priority date (day/month/year) 15 October 1998 (15.10.98)
Applicant NAKADA, Kazuya	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

26 April 2000 (26.04.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer Kiwa Mpay</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--

127

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P188	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/05652	International filing date (day/month/year) 14 October 1999 (14.10.99)	Priority date (day/month/year) 15 October 1998 (15.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 22/40		
Applicant NIHON PARKERIZING CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 26 April 2000 (26.04.00)	Date of completion of this report 22 September 2000 (22.09.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05652

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05652

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

None of the documents cited in the ISR describe or suggest a hydrophilizing agent for metallic materials comprising 1) a hydrophilic polymer having a non-ionic functional group, 2) a hydrophilic polymer having an ionic functional group, 3) a vanadium compound, and 4) a compound having at least one element selected from the group consisting of Zr, Ti, and Si.



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C23C 22/40</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/22188</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月20日 (20.04.00)</p>						
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05652</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月14日 (14.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/293656</td> <td>1998年10月15日 (15.10.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/288204</td> <td>1999年10月8日 (08.10.99)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本パーカライジング株式会社 (NIHON PARKERIZING CO., LTD.) [JP/JP] 〒103-0027 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 中田和也 (NAKADA, Kazuya) [JP/JP] 〒103-0027 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 村井卓雄 (MURAI, Takuo) 〒113-0033 東京都文京区本郷2丁目26番11号 浜田ビル3階 Tokyo, (JP)</p>		特願平10/293656	1998年10月15日 (15.10.98)	JP	特願平11/288204	1999年10月8日 (08.10.99)	JP	<p>(81) 指定国 AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, ES, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/293656	1998年10月15日 (15.10.98)	JP						
特願平11/288204	1999年10月8日 (08.10.99)	JP						
<p>(54) Title: HYDROPHILIZING AGENT FOR METALLIC MATERIAL, HYDROPHILIZING FLUID, METHOD OF HYDROPHILIZING, METALLIC MATERIAL, AND HEAT EXCHANGER</p> <p>(54) 発明の名称 金属材料の親水化処理剤、親水化処理液、親水化処理方法、金属材料および熱交換器</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A hydrophilizing composition which contains no chromium and imparts excellent corrosion resistance and long-lasting hydrophilicity to a heat exchanger made of aluminum. The hydrophilizing agent for metallic materials comprises: (A) a hydrophilic polymer having at least one nonionic functional group selected from the group consisting of primary amide, secondary amide, tertiary amide, hydroxy, and polyoxyalkylene groups; (B) a hydrophilic polymer having at least one ionic functional group selected from the group consisting of sulf, phosphonate, carboxyl, primary amino, secondary amino, tertiary amino, and quaternary ammonium groups; (C) a vanadium compound; and (D) a compound having at least one element selected from the group consisting of Zr, Ti, and Si.</p>								

アルミニウム製熱交換器においてクロムを含有せず、優れた耐食性および長期に亘る親水性を持続させるような親水化処理用組成物として、

(A) 第1アミド基、第2アミド基、第3アミド基、水酸基、およびポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の非イオン性官能基を有する親水性ポリマーと、

(B) スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基、第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基、および第4アンモニウム基からなる群から選ばれる少なくとも1種のイオン性官能基を有する親水性ポリマーと、

(C) バナジウム化合物と、

(D) Zr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物を含有する金属材料の親水化処理剤を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストラリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB パルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク

DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサウ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国

KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI セリヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア

RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴェトナム
YU ユーゴスラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明 細 書

金属材料の親水化処理剤、親水化処理液、親水化処理方法、金属材料および熱交換器

5

技術分野

本発明は、金属材料の親水化処理剤、親水化処理液、親水化処理方法、親水化処理された金属材料、ならびに熱交換器に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、金属材料、
10 例えば熱交換器のフィンに用いられるアルミニウム系金属材料の表面に優れた親水性、耐食性を付与できるクロムを含有しない親水化処理剤、親水化処理液、親水化処理方法、金属材料および熱交換器に関するものである。

15 背景技術

従来、金属材料、例えばアルミニウム系金属材料をろう付などにより接合して形成された熱交換器の多くは、放熱あるいは冷却効果を向上させるために、放熱部および冷却部の表面積をできるだけ大きくとるように設計されており、しかも小型化を図るため
20 に、フィンの間隔が極めて狭くなっている。この為、蒸発器を稼働させたとき、大気中の水分がフィン間隔に凝縮し、フィン表面の疎水性が高いほど、凝縮水は水滴になり易く、フィン間隔で目詰まりを発生し易くなる。このため、フィン間隔の通風抵抗が増大し、熱交換効率を低下させ、また、水滴が空気下流側に飛散す

るという問題を生じる。

そこで、水滴がフィン間隔に残り、目詰まりを起こさないように金属材料表面に親水性を付与し、水濡れ性を向上させる方法がいくつか提案され、実施されている。

- 5 金属材料表面に親水性を付与する方法としては、無機化合物、特にアルカリ珪酸塩に有機高分子を付加または添加したものと、有機高分子単独から構成されるものの2種に分けられる。前者のアルカリ珪酸塩に有機高分子を付加または添加したものは、優れた親水性および親水持続性を有するが、無機化合物の飛散による
- 10 ものと推定される臭気の問題や、潤滑性の問題がある。また、後者の有機高分子単独から構成されるものは親水性、臭気性、潤滑性に関しては優れるものの、該皮膜単独での耐食性は不十分であり、耐食性を付与するために前処理として化成処理を施す2コート法が一般に行われている。しかしながら、2コート法はコスト
- 15 が高く、生産効率が低いという欠点がある。また、一般に化成処理に使用されているクロム酸クロメートやりん酸クロメートは処理液中に人体に有害な6価クロムを含有しているため、環境、廃水処理等に悪影響を及ぼす可能性がある。

これらの問題を解決するために各種の方法が提案されている。

- 20 例えば、特開昭63-171684号公報には「耐食性のある水性親水性処理剤の処理方法」が開示されている。これはアルミニウムまたはその合金材料上に、特定のモノマーから合成される樹脂により耐食性や親水性を付与する皮膜を形成するものである。しかしながら、この方法は親水性が未だ十分でなく、一般的に親

水性皮膜の下地として使用されることが多い。

さらに、特開平 6 - 1 1 6 5 2 7 号公報には「アルミニウム材料の表面に親水性を付与する表面処理方法」としてアクリル酸モノマーとアルカリ珪酸塩とバナジウム化合物からなる架橋剤により、耐食性、親水性を付与する皮膜を形成する方法が開示されている。しかしながら、この方法は含有無機成分による影響により臭気性と潤滑性が不十分である。

さらに、特開平 1 - 2 7 0 9 7 7 号公報には「親水性、耐食性、共に良好なアルミニウムまたはその合金の親水化処理方法」として特定のポリマー P 1 と特定の官能基を持つポリマー P 2 と架橋剤とにより、耐食性、親水性を付与する皮膜を形成することが開示されている。しかしながら、親水性皮膜中に 6 価クロムを含有するもので環境上好ましくない。

このように、金属材料により形成されたアルミニウム製熱交換器においてクロムを含有せず、優れた耐食性および長期に亘る親水性を持続させるような親水化処理用組成物は未だ開発されていないのである。

発明の開示

本発明は、上記従来技術の有する問題点を解決するためのものである。より具体的に述べるならば、本発明は金属材料により形成された熱交換器において、凝縮水による熱交換効率の低下、水滴飛散、異臭発生、生産工程などの問題を解決し、かつ、優れた親水性、耐食性を付与できるクロムを含有しない親水化表面処理

剤、親水化表面処理液、表面処理方法、金属材料および熱交換器を提供することを目的とするものである。

本発明者らは上記課題を解決するための手段について鋭意検討した結果、金属材料表面に、特定の非イオン性官能基を有する親水性ポリマー、イオン性官能基を有する水溶性ポリマー、バナジウム化合物、および Zr, Ti, Si から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物を含有する親水化表面処理剤を塗布することにより、これらの問題を解決できること見出し、本発明を完成した。

10 則ち本発明の第 1 にかかる金属材料の親水化表面処理剤は、

(A) 第 1 アミド基、第 2 アミド基、第 3 アミド基、水酸基、およびポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の非イオン性官能基を有する親水性ポリマーと、

15 (B) スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基、第 1 アミノ基、第 2 アミノ基、第 3 アミノ基、および第 4 アンモニウム基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のイオン性官能基を有する親水性ポリマーと、

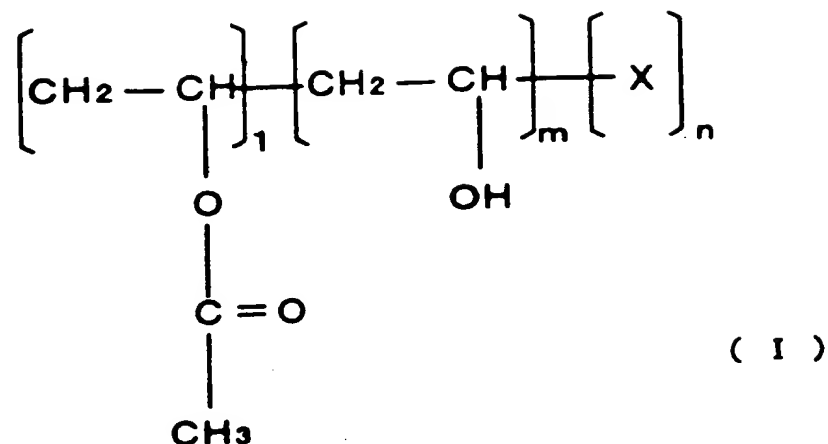
(C) バナジウム化合物と、

20 (D) Zr, Ti, Si からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物とを含有することを特徴とするものである。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の上記親水化処理剤において前記非イオン性官能基を有する親水性ポリマー (A) は下記一般式 (I) で表されるポリビ

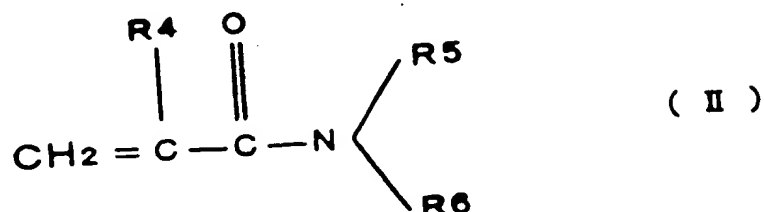
ニルアルコール重合体：



10 ー但し、上式 (I) 中、Xは酢酸ビニル、およびビニルアルコールとは異なる共重合単位を表し、1、mおよびnはそれぞれ酢酸ビニル重合単位、ビニルアルコール重合単位、および共重合単位Xの共重合モル数を示し、 $1 + m + n = 100$ であり、1およびnは0であってもよい。

15 および上記式 (I) のポリビニルアルコール系重合体とジケテンとの反応生成物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

前記非イオン性官能基を有する親水性ポリマー (A) は下記一般式 (II)：



—但し、R₄は水素原子またはCH₃基を表し、R₅およびR₆は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C₁～C₄アルキル基、ベンジル基、またはC₁～C₃ヒドロキシアルキル基を表す。—

により表されるアクリルアミド化合物の水溶性重合体および水
5 溶性共重合体から選ばれる少なくとも1種のアクリルアミドポリ
マーであるのが好ましい。

更に、上記成分(A)～(D)に加えて(E)防菌・防黴剤、
有機架橋剤および界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも
1種の添加剤を含有するのが好ましい。

10 上記した本発明の処理剤は、非イオン性官能基を有する親水性
ポリマー(A)100重量部に対して、イオン性官能基を有する
親水性ポリマー(B)を0.1～1000重量部、バナジウム化
合物(C)をバナジウムイオン換算で0.1～200重量部、Z
r, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を
15 有する化合物(D)を元素換算で0.1～200重量部の重量比
率で配合するのが好ましい。

次に、上記した処理剤を金属材料表面に適用して親水性皮膜を
形成するための本発明の第2にかかる親水化処理液は、非イオン
性官能基を有する親水性ポリマー(A)を固形分として0.05
20 ～50g/Lと、イオン性官能基を有する親水性ポリマー(B)
を固形分として0.05～50g/Lと、バナジウム化合物
(C)をバナジウムイオン換算で0.05～10g/Lと、Zr,
Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有す
る化合物(D)を元素換算で0.05～10g/Lとを含有する

ことを特徴とするものである。

また、第 3 の発明である金属材料の親水化処理方法は、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の金属材料の親水化処理剤を付着させ、これを乾燥して耐食性の優れた親水性皮膜を形成することを特徴とするものである。

次に第 4 の発明は、前記親水化処理剤を金属材料表面に付着させ、これを乾燥することによって、前記表面に親水性皮膜が形成された金属材料であり、第 5 の発明は同様に親水性皮膜が形成された熱交換器である。

以下に、本発明の内容を詳しく説明する。まず、第 1 の発明である金属材料の親水化処理剤について述べる。

発明の実施の形態

本発明で用いる第 1 の成分である非イオン性官能基を有する親水性ポリマー (A) としては (A-1) として前記一般式 (I) で表されるポリビニルアルコール系重合体、ポリビニルアルコール系重合体とジケテンとの反応生成物と、(A-2) として前記一般式 (II) で表されるアクリルアミド化合物の水溶性重合体および水溶性共重合体から選ばれた 1 種以上のアクリルアミドポリマーと、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコールジアミン、アジピン酸、 ϵ -カプラクタムとの共縮重合体などから選ばれる少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

なお、第 1 の成分 (A-1) の中には、ポリ酢酸ビニルの部分鹸化物および完全鹸化物、並びに、酢酸ビニルと他のモノマーの

共重合物の部分鹼化物および完全鹼化物も包含する。酢酸ビニルとの共重合されるモノマーには、格別の限定はないが、例えば、アニオン性モノマーとしてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸またはこれらの塩、ノニオン性モノマーとしては、スチレン、アクリルニトリル、ビニルエーテル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルピロリドン、アクロイルモルホリン、酢酸ビニル、カチオン性モノマーとしては、アミノエチル(メタ)アクリレート、
5 ビニルイミダゾール、N, N-ジメチルジアリルアミン等を挙げることができる。

前記一般式(I)で示されるポリビニルアルコール化合物において、Xは酢酸ビニルおよびビニルアルコールとは異なる重合体単位を示し、l、m、nはそれぞれ酢酸ビニル重合単位、ビニル
15 アルコール単位、共重合単位の共重合モル数を示すものである。
共重合単位(X)の共重合モル比($n / (1 + m + n)$)は0～0.4であることが好ましく、0～0.3であることがより好ましい。また、一般式(I)のポリビニルアルコール重合体において、酢酸ビニル重合単位の共重合モル比($1 / (1 + m + n)$)
20 は0～0.2であることが好ましく、0～0.1であることがより好ましい。これらの共重合比が過大になると、得られるポリビニルアルコール化合物の水溶性が低下し、不十分になることがある。ビニルアルコール重合単位の重合モル比($m / 1 + m + n$)は上記2つのモル比によって、範囲が決まってくる。

次に、第1の成分(A-2)は前記一般式(II)で表されるアクリルアミド化合物の水溶性重合体および水溶性共重合体から選ばれる少なくとも1種のアクリルアミドポリマーである。ここで一般式(II)において、R₄は水素原子またはCH₃基を表し、

5 R₅およびR₆は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C₁~C₄アルキル基、ベンジル基またはC₁~C₃ヒドロキシアルキル基を表すものである。なお、一般式(II)にはアクリルアミド化合物(モノマー(a-a))の1種の重合体、および2種以上の共重合体、並びに、一般式(II)のアクリルアミドモノマー(a

10 -a)の1種以上と、他のコモノマー(a-b)の1種以上との共重合体も包含される。ここで用いられるコモノマー(a-b)は、アクリルアミドモノマー(a-a)と、重合可能なアニオン性、ノニオン性およびカチオン性の付加重合性モノマーの中から選ばれる。このようなコモノマー(a-b)は、例えば、(メ

15 タ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、N-メチレンスルホン酸アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレートまたはこれらの塩等のアニオン性

20 不飽和モノマー、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルピロリドン、アクロイルモルホリン、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートアルキルフェニルエーテル等のノニオン性の不飽和モノマー、並びにア

ミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノエチルアクリレート、N－ヒドロキシプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、N，N－ジアリルアミン、

5 N，N－ジアリル－N，N－ジメチルアンモニウムクロリド等のカチオン性不飽和モノマーなどから選ばれることができる。また、

コモノマー（a－b）は、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、アクリルエステル類、酢酸ビニル等の、親水性が高くない付加重合性モノマーから選ばれても良いが、この場合、得ら

10 れる共重合体の水溶性が所望水準に保持される程度の共重合比で用いられる。

上記アクリルアミドモノマー（a－a）の1種の重合体、およびその2種以上の共重合体、並びにアクリルアミドモノマー（a－a）の1種以上のコモノマー（a－b）の共重合体に、後処理、

15 または後反応を施して、その構造を変化させたものも非イオン性官能基を有する親水性ポリマー（A）として使用することができる。例えば、アミド基にアミン類とホルマリンを作用させた反応物をアミノアルキル基に転化（マンニッヒ反応）したもの、アミド基にアルカリと臭素を作用させた脱炭酸反応（ホフマン反応）

20 によりアミド基をアミノ基に転化したもの、側鎖エステル基にアルキルジアミンを作用させたエステル－アミド交換反応により側鎖エステル基をアミノ基に転化したもの、或いはアミノ基を4級化したものなどが挙げられる。

本発明の親水化処理剤に用いられる第2の成分を構成するイオ

ン性官能基を有する親水性ポリマー（B）は、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基、第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基、第4アンモニウム基からなる群から選ばれた少なくとも1種のイオン性官能基を有するものである。

- 5 第2の成分のイオン性官能基を有する親水性ポリマー（B）は、大きく分類すると、（B-1）スルホン酸基、ホスホン酸基、およびカルボキシル基からなるアニオン性基から選ばれた少なくとも1種のイオン性官能基を有し、カチオン性基を有していない重合体、（B-2）第1アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基および第4アンモニウム基からなる群から選ばれた少なくとも1員を有し、アニオン性基を有していない重合体に分類することができる。本発明に用いられる第2の成分において、上記アニオン性親水性ポリマー（B-1）と、上記カチオン性親水性ポリマー（B-2）とは、併用しないことが望ましい。

- 15 アニオン性親水性ポリマー（B-1）を形成するアニオン性モノマー（b-1）は、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、N-メチレンスルホン酸アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルフェノールスルホン酸アシッド
20 ドホスホオキシエチルメタクリレート、およびこれらの塩から選ぶことができる。

また、カチオン性親水性ポリマー（B-2）を形成するカチオン性モノマー（b-2）は、アミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N-ヒドロキシブ

ロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシメチルア
ミノエチルメタクリレート、ビニルイミダゾール、ビニルピリジ
ン、N，N－ジアリルアミン、N，N－ジアリル－N，N－ジメ
チルアンモニウムクロリドなどから選ぶことができる。これらの
5 モノマー（b－1）および（b－2）の各々は、親水性ホモポリ
マーを形成してもよく、また、重合性コモノマーと共重合して、
それぞれ、親水性ポリマーを形成してもよい。上記コモノマーは、
前記モノマー（b－1）および（b－2）並びに他のモノマー
（b－3）、例えば、アクリルアミド、N－メチロール（メタ）
10 アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ビニ
ルピロリドン、アクロイルモルホリン、ポリエチレングリコール
アクリレートアルキルフェニルエーテル、アクリル酸、メタアク
リル酸、イタコン酸、マレイン酸、これらの塩類、スチレン、ア
クリロニトリル、ビニルエーテル、アクリルエステル類、酢酸ビ
15 ニル等を包含するものである。コモノマーは、スチレン、アクリ
ロニトリル、ビニルエーテル、（メタ）アクリルエステルなどの
低親水性モノマーであってもよいが、このような低親水性モノマ
ーを用いる場合、その共重合比は、得られる共重合体の所望水溶
液を阻害しないように設定される。

20 本発明の親水化処理剤に用いられる第3の成分であるバナジウ
ム化合物（C）としては、とり得る価数のバナジウムを含有する
無機又は有機化合物で例えばメタバナジン酸、バナジン酸とその
塩（ナトリウム、カリウム、アンモニウム）、五酸化バナジウム
等の酸化バナジウム、五塩化バナジウム、五フッ化バナジウム等

のハロゲン化物、バナジンアセチルアセテート、バナジルアセチルアセテート等の有機バナジウム化合物、硫酸バナジル、硫酸バナジウム、硝酸バナジウム、りん酸バナジウム、酢酸バナジウム、重りん酸バナジウム等が挙げられる。

5 なお、本発明の親水化処理剤にバナジウム化合物を含有させる手段として、上記バナジウム化合物を還元剤を併用し、部分還元あるいは完全還元したバナジウム化合物を含有させてもよい。バナジウム化合物の還元を使用される還元剤は、特に限定するものではない。

10 次に、本発明の親水化処理剤に含有される、第4の成分であるZr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物は水溶性または水分散化合物であって、例えば、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硝酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、酢酸ジルコニル、ジルコンフッ酸およびその塩等のジルコニ
15 ウム化合物、ジイソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトン、チタンフッ酸およびその塩等のチタン化合物、ケイフッ酸およびその塩、アルカリ珪酸塩等を用いることが好ましい。

本発明の親水化処理剤には、その効果を損わない限り、さらに、第5の成分として、防菌剤および／又は防黴剤を添加し、黴、バ
20 クテリア、酵母の繁殖による腐敗臭の発生を防止することができる。本発明に用い得る防菌防黴剤は、本発明の処理剤を塗布した後の乾燥工程において、処理剤の溶媒である水を除去する際の加熱に耐え得るもの、すなわち、100℃までの温度に分解点を有していない防菌防かび剤であることが望ましい。

本発明の親水化処理剤に含有させる防菌防黴剤は、例えば、5
ークロロー2ーメチルー4ーイソチアゾリンー3ーオン、2ーメ
チルー4ーイソチアゾリンー3ーオン、2ー(4ーチオシアノメ
チルチオ)ベンゾチアゾール、2, 2ージブロモー3ーニトリロ
5 プロピオンアミド、ソディウムエチレンビス(ジチオカーバメー
ト)、ソディウムー2ーピリジンチオールー1ーオキサイド、ジ
ンクー2ーピリジンチオールー1ーオキサイド、2, 2'ージチ
オビス(ピリジンー1ーオキサイド)、2, 4, 5, 6ーテトラ
クロロイソフタロニトリル、2ーメチルカルボニルアミノベンツ
10 イミダゾール、2, 3, 5, 6ーテトラクロロー4ー(メチルス
ルホニル)ーピリジン、2ー(4ーチアゾリル)ーベンツイミダ
ゾール、Nー(フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、p
ークロローmーキシレノール、デヒドロ酢酸、oーフェニルフェ
ノール、1, 2ーベンツイソチアゾリンバリウム、ジヨードメチ
15 ルーpートルエンスルフォン、2ーnーオクチルー4ーイソチア
ゾリンー3ーオン、および10, 10'ーオキシビスフェノキシ
アルシン等から選ぶことができる。

防菌防黴剤の添加量は第1の成分(A)および第2の成分
(B)の合計重量100重量部に対し0.1~70重量%である
20 ことが好ましく、より好ましくは0.3~50重量%であり、さ
らに好ましくは0.5~30重量%である。

本発明において、A成分の官能基を利用して、三次元構造を形
成させることにより皮膜の耐水性を向上させる目的で水溶性の架
橋剤を用いることができる。

本発明の親水化処理剤に含有させる架橋剤としては、水溶性のブロック化ポリイソシアネート、ポリメチロール、ポリグリシジン、ポリアジリジル化合物やアルデヒド類を用いることができる。すなわち、有機架橋剤は重亜硫酸塩ブロック化ポリイソシアネート、メチロールメラミン、メチロール尿素、メチロール化ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジアジリジル化ポリエチレンオキサイド、グリオキサール、フルフラール等から選ぶことができる。

架橋剤の添加量は第1の成分(A)および第2の成分(B)の合計重量100重量部に対し、0.1～70重量%の添加量で用いられることが好ましい。

架橋剤添加量が0.1重量%未満では架橋効果が乏しく、70重量%を超えると、皮膜が硬くなり過ぎて脆くなり、加工性や密着性の点で好ましくない。

本発明の親水化処理剤を用いて形成された皮膜の表面の潤滑性を更に向上させるために、或いは処理剤の塗布性を向上させるために、必要に応じて、界面活性剤を添加しても良い。この目的に使用される界面活性剤は、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性のいずれであってもよいが、それと併用される成分(A)および(B)のポリマーのイオン性に反対のイオン性を有するものを使用すると、処理液の安定性が阻害されることがあるので好ましくない。

本発明の親水化処理剤に添加することができる界面活性剤は、例えば、ノニオン性のものとして、ポリオキシエチレンラウリル

エーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、オキシエチレンとオキシプロピレンのブロックポリマー（プルロニック）、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のポリオキシエチレンの脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコールアルキルフェノールエーテル等があり、アニオン性界面活性剤としては、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、ドデシル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルケニルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩等がある。また、カチオン性界面活性剤としては、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ステアリルトリメチルアンモニウム等の４級アンモニウム塩、ラウリルベタイン等のアルキルベタイン、アミノオキシド等で、両性としては、アルキルアミノプロピオン酸塩、アルキルジメチルベタイン等が挙げられ、また、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等も用いることができる。用いられる界面活性剤の量は、それと併用される第１の成分（Ａ）および第２の成分（Ｂ）の合計重量１００重量部に対し、０．１～７０重量％であることが好ましく、より好ましくは０．３～５０重量％であり、さらに好ましくは０．

5 ～ 30 重量%である。

本発明の親水化処理剤においては、第1の成分の非イオン性官能基を有する親水性ポリマー(A) 100重量部に対して、第2の成分のイオン性官能基を有する親水性ポリマー(B)を0.1
5 ～ 1000重量部、第3の成分のバナジウム化合物(C)をバナジウム換算で0.1～200重量部、第4の成分のZr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物(D)を元素換算で0.1～200重量部の重量比率で配合するのが好ましい。より好ましくは第1の成分の非イオン性官能基
10 を有する親水性ポリマー(A) 100重量部に対して、第2の成分のイオン性官能基を有する親水性ポリマー(B)を1～100重量部、第3の成分のバナジウム化合物(C)をバナジウムイオン換算で1～100重量部、第4の成分のZr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物(D)
15 から選ばれる少なくとも1種を元素換算で1～100重量部である。

本発明の親水化処理液として、第1の成分の非イオン性官能基を有する親水性ポリマー(A)を固形分として0.05～50g/Lと、第2の成分のイオン性官能基を有する親水性ポリマー
20 (B)を固形分として0.05～50g/Lと、第3の成分のバナジウム化合物(C)をバナジウムイオン換算で0.05～10g/Lと、第4の成分のZr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物(D)から選ばれる少なくとも1種を元素換算で0.05～10g/Lとを含有させるこ

とが好ましい。より好ましい濃度範囲は、第1の成分の非イオン性官能基を有する親水性ポリマー(A)を固形分として0.5～10 g/Lと、第2の成分のイオン性官能基を有する親水性ポリマー(B)を固形分として0.5～10 g/Lと、第3の成分のバナジウム化合物(C)をバナジウムイオン換算で0.5～5 g/Lと、第4の成分のZr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物(D)から選ばれる少なくとも1種を元素換算で0.5～5 g/Lである。

本発明の親水化処理剤の溶媒は、水を主体とするが、乾燥速度の調整や塗膜状態の改善のため、また成分の可溶性を向上させるためにアルコール、ケトン、セロソルブ等の水溶性溶媒の併用を妨げるものではない。また、本発明の親水化処理剤には、上記の他に、防錆剤、レベリング剤、充填剤、着色剤、消泡剤等の1種以上を本発明の主旨や皮膜性能を損じない範囲で添加してもよい。

本発明の親水化処理剤は、そのまま、又は、水により希釈された表面処理液として用いられるが、この処理液の濃度や粘度については、使用する塗装方法、所望膜厚等により適宜に調整される。乾燥後に形成された皮膜の膜厚は、0.05～5 μ mが好ましく、より好ましくは0.1～2 μ mである。皮膜厚が、0.05 μ m未満では十分な親水性を付与することが困難で、5 μ mを超えると熱伝導性を低下させる可能性があるため適切でない。

本発明の表面処理を施される金属材料の表面には、耐食性等を向上させる目的で、予め化成処理等の前処理が施されていることが好ましい。耐食性を向上させる前処理剤としてはりん酸ジルコ

ニウム系、りん酸チタン系、バナジウム系等の化成処理剤を挙げることができる。

本発明の親水化処理方法において、金属材料の表面を脱脂洗浄後、或いは必要に応じた前処理後、親水化処理剤を金属材料表面上に付着させ、これを、加熱乾燥して皮膜を形成する。

水系処理剤の塗布方法としては、特に限定されるものでなく浸漬、噴霧、刷毛、ロールコート、フローコート法などが使用できる。

親水化処理剤塗布後の乾燥方法は特に限定しないが、通常は熱風乾燥炉などを用いて温度80～300℃、より好ましくは100～250℃で乾燥して皮膜を形成させる。

発明を実施するための最良の形態

本発明を、下記実施例によりさらに説明する。但し、これらの実施例は、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例1～9および比較例1～5

実施例1～9および比較例1～5の各々において、金属材料に下記前処理を施し、前処理後に、下記親水化処理剤を用いて、表面処理金属材料を作成して、下記に記載の試験を実施した。

(1) 前処理

各種金属材料に対し、表1、表2に示す方法による前処理を行った。

前処理(A)

A1-Mn系合金板(JIS-A3004、70mm×150mm、

板厚 0.12 mm) を、60℃に保たれた弱アルカリ脱脂剤、ファインクリーナー 315 (登録商標、日本パーカライジング株式会社製) の 30 g/L 水溶液中に 90 秒間浸漬して、油分等の表面の汚染物を除去し、これを水道水で水洗した。表面清浄化された

5 Al-Mn 系合金板を 40℃に保たれたりん酸ジルコニウム処理液 (日本パーカライジング株式会社製、アロジン N405 (登録商標)) の 40 g/L 水溶液に 60 秒間浸漬後、水道水で水洗し、80℃で 30 秒間乾燥して、アルミニウム板表面上にりん酸ジルコニウム皮膜 (ジルコニウム付着量として 30~40 mg/m²

10) を形成した。

前処理 (B)

アルミニウム板 (JIS-A1100、70 mm×150 mm、板厚 0.12 mm) を、60℃に保たれた弱アルカリ脱脂剤、ファインクリーナー 315 (登録商標、日本パーカライジング株式会社製) の 30 g/L 水溶液中に 90 秒間浸漬して、油分等の表面の汚染物を除去し、これを水道水で水洗した。表面清浄化されたアルミニウム板を 50℃に保たれたりん酸ジルコニウム処理液 (日本パーカライジング株式会社製、アロジン N405 (登録商標)) の 40 g/L 水溶液に 60 秒間浸漬後、水道水で水洗し、

15 80℃で 30 秒間乾燥して、アルミニウム板表面上にりん酸ジルコニウム皮膜 (ジルコニウム付着量として 25~35 mg/m²) を形成した。

20

前処理 (C)

アルミニウム板 (JIS-A1100、70 mm×150 mm、板

- 厚 0.12 mm) を、60℃に保たれた弱アルカリ脱脂剤、ファイ
ンクリーナー 315 (登録商標、日本パーカライジング株式会社
製) の 30 g/L 水溶液中に 90 秒間浸漬して、油分等の表面の
汚染物を除去し、これを水道水で水洗し、80℃で 30 秒間乾燥
5 した。

(2) 親水性処理

上記前調整処理された金属材料に対し、下記方法による親水化
処理を施した。使用された処理法を表 1、表 2 に示す。

親水性処理方法 (A)

- 10 全不揮発成分含有量 3% に調整された親水化処理液中に室温で
10 秒間浸漬し、約 20 秒間のセッティングを施した後、16
0℃で 5 分間加熱乾燥した。

尚、親水性皮膜量は 0.3 ~ 0.5 g/m² 目標。

親水性処理方法 (B)

- 15 全不揮発成分含有量 7% に調整された親水化処理液を、バー
コーター No. 3 (ウェット塗布量 4.5 mL/m² 目標) を用い
てバーコートし、200℃で 10 秒間加熱乾燥した。

(3) 親水化処理剤の成分

- 下記成分および添加剤を用いて処理剤を調整した。処理液
20 の組成を表 1、表 2 に示す。

(A) 非イオン性官能基を有する親水性ポリマー成分

① ポリビニルアルコール (鹸化度: 90 mol %、分子
量: 10 万)

② 5 mol % - ジケテン処理ポリビニルアルコール

(鹸化度 : 90 mol %、分子量 : 5 万)

③ アクリルアミドホモポリマー (分子量 : 7 万)

④ アクリルアミド / アクリル酸 = 50 / 50 (分子量 : 5 万)

5 (B) イオン性官能基を有する親水性ポリマー成分

アニオン親水性官能基を有するポリマー (B-1)

① アクリル酸 / スルホエチルメタクリレート (80 / 20) 共重合体 (分子量 : 7 万)

② アクリル酸 / ビニルスルホン酸ナトリウム (60 / 40) 共重合体 (分子量 : 3 万)

③ ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (分子量 : 5 万)

カチオン親水性官能基を有するポリマー (B-2)

④ ポリジメチルジアリルアンモニウムクロリド (分子量 : 2 万)

⑤ アジピン酸とアミノエチルピペラジンと ϵ -カプロラクタムの

ブロック重合体 (分子量 : 1 万)

(C) バナジウム化合物

20 ① バナジン酸ナトリウム

② メタバナジン酸アンモニウム

(D) Zr, Ti, Si からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物

- ① チタンフッ化アンモニウム
- ② ジルコンフッ酸
- ③ 炭酸ジルコニウムアンモニウム

(E) 添加剤

(防菌防黴剤)

- ① ジンク-2-ピリジンチオール-1-オキサイド
- ② 2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン
- ③ 2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオアミド

(有機架橋剤)

- ④ グリオキザール

⑤ 亜硫酸ナトリウムブロック化ポリエチレングリコール系ポリイソシアネートプレポリマー (イソシアネート含有率: 5.0 ~ 5.5)

(界面活性剤)

⑥ 第一工業製薬 (株) 製ディスコール R-612 (ノニオン性界面活性剤)

(4) 試験および評価

実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 5 の各々において作製された処理板について下記の試験および評価を行った。試験結果を表 3、表 4 に示す。

(親水性)

供試処理材を室温で流水に 8 時間浸漬後、80℃で 16 時間乾燥させる処理を 1 サイクルとして、5 サイクルの処理を施し、得られた試料表面の水に対する接触角を、画像処理式接触角計 CAX (協和界面化学 (株) 製) を用いて測定した。

(異臭発生防止性)

供試処理材を室温で流水に72時間浸漬後、80℃で1時間乾燥させ、この処理材を沸騰させた脱イオン水の水蒸気に約1秒間曝し、すばやくその臭気を嗅ぎとり評価した。

評価基準

- ：臭気を感じない
- △：やや臭気を感じる
- ×：明らかに臭気を感じる

(耐食性)

J I S - Z - 2 3 7 1 に基づく塩水噴霧試験において、240時間噴霧後の供試材の白錆発生状態を評価した。

評価基準

- ◎：白錆発生なし
- ：白錆発生面積10%未満
- △：白錆発生面積10～30%未満
- ×：白錆発生面積30%以上

(防菌性)

供試処理材を室温で流水に72時間浸漬後、80℃で1時間乾燥させ、この処理材を3cm角に切断し、その試料表面に、栄養源として、細菌についてはNutrient Brothを、カビについてはヘプトンとグルコースの1：1混合液を、付着させ、その上に下記の菌の混合懸濁液を噴霧し、30±2℃で14日間培養した。培養後の処理板から菌を滅菌水に抽出し、これについて希釈培養法を用いて菌数測定を行った。

評価基準

- ：菌数 10^2 未満個/ m^2
- △：菌数 10^2 以上 10^5 未満個/ m^2
- ×：菌数 10^5 以上個/ m^2

使用した菌

細菌 *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis**Pseudomonas aeruginosa*黴 *Aspergillus niger*, *Penicillium citrinum**Cladosporium cladosporioides*

表 3, 表 4 の結果から明らかなように本発明の親水化処理剤、および処理方法を用いた実施例 1 ~ 9 により得られた処理材は、耐久試験条件下でも優れた親水性、異臭発生防止性を有し、耐食性試験においても良好であった。これらに対して、非イオン性官能基を有する親水性ポリマー成分 (A) を使用しなかった比較例 1, 4 では、皮膜の耐久性が乏しく親水性、異臭発生防止性及び耐食性が不良であった。イオン性官能基を有する親水性ポリマー成分 (B) を使用しなかった比較例 2 では得られた皮膜の親水性が不十分であった。バナジウム化合物成分を使用しなかった比較例 3 および Zr, Ti, Si からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物 (D) を使用しなかった比較例 5 では得られた皮膜の耐食性が劣っていた。

産業上の利用可能性

本発明の親水化処理剤、および処理方法は金属材料、特にアルミニウム含有金属材料の表面に適用することにより、前調整にクロム酸処理皮膜を使用せずに、長期にわたって優れた耐食性、親水性、異臭発生防止性を有するノンクロム皮膜を、前記金属材料表面に形成することができる。

表 1 実施例の親水化処理剤組成

実施例	前調整法	親水性化処理							
		処理法	処理液組成 (重量部)						
			(A)	(B)	(C)	(D)	(E)		
							防菌剤	架橋剤	活性剤
1	A	A	① (50)	① (25)	① (4)	① (8)	① (3)	④ (10)	
2	B	A	① (25)	② (40)	① (25)	③ (10)	③ (3)	⑤ (5)	⑥ (2)
3	C	A	② (40)	① (20)	② (15)	② (15)	② (5)	⑤ (5)	
4	B	B	② (40)	③ (30)	① (12)	② (8)		④ (6)	
5	B	A	③ (35)	④ (35)	② (10)	② (10)	② (3)	④ (5)	⑥ (2)
6	A	A	③ (50)	⑤ (20)	② (10)	① (5)	① (5)	④ (10)	
7	C	A	④ (20)	① (25)	② (25)	① (18)	③ (4)	④ (8)	
8	B	A	④ (30)	③ (35)	① (15)	② (8)	① (3)		
9	A	A	① (20)	② (20)	② (10)	④ (5)	③ (3)		⑥ (2)

表 2 比較例の親水化処理剤組成

比較例	前調整法	親水性化処理					
		処理法	処理液組成 (重量部)				
			(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
1	A	A	—	① (25)	① (4)	① (8)	① ④ (3) (10)
2	B	A	① (25)	② —	① (25)	③ (10)	③ ⑤ ⑥ (3) (5) (2)
3	B	A	③ (35)	④ (35)	② —	② (10)	② ④ ⑥ (3) (5) (2)
4	A	A	③ —	⑤ (20)	② (10)	① (5)	① ④ (5) (10)
5	B	A	④ (30)	③ (35)	① (15)	② —	① ④ (3) (9)

表 3 実施例の試験結果

実施例	試験結果				
	親水性		異臭発生 防止性	耐食性	防菌性
	初期	サイクル後			
1	< 5	20 - 24	○	○	○
2	< 5	12 - 18	○	○	○
3	< 5	19 - 25	○	○	○
4	< 5	16 - 21	○	○	×
5	< 5	14 - 18	○	○	○
6	< 5	22 - 25	○	○	○
7	< 5	20 - 25	○	○	○
8	< 5	23 - 26	○	○	○
9	< 5	18 - 20	○	○	○

表 4 比較例の試験結果

比較例	試験結果				
	親水性		異臭発生 防止性	耐食性	防菌性
	初期	9ヶ月後			
1	< 5	30 - 38	×	△	×
2	20 - 25	35 - 48	○	○	○
3	< 5	14 - 20	○	×	○
4	< 5	32 - 39	×	△	×
5	< 5	21 - 25	○	×	○

請求の範囲

1. 下記 (A), (B), (C) および (D)

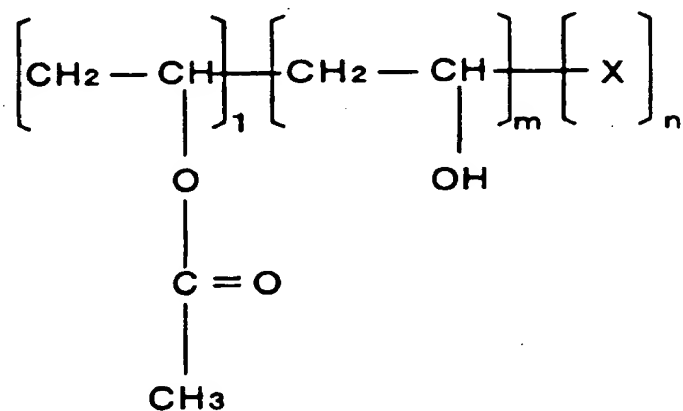
(A) 第1アミド基、第2アミド基、第3アミド基、水酸基、
 5 およびポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも
 1種の非イオン性官能基を有する親水性ポリマーと、

(B) スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基、第1
 アミノ基、第2アミノ基、第3アミノ基、および第4アンモニウム
 10 基からなる群から選ばれる少なくとも1種のイオン性官能基を有す
 る親水性ポリマーと、

(C) バナジウム化合物と、

(D) Zr, Ti, Si からなる群から選ばれる少なくとも
 1種の元素を有する化合物と、を含有することを特徴とする金属材
 料の親水化処理剤。

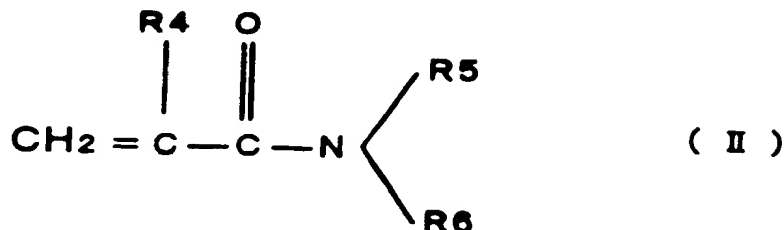
15 2. 前記成分 (A) が下記一般式 (I) で表されるポリビニルアル
 コール重合体：



25 ー但し、上式 (I) 中、Xは酢酸ビニル、およびビニルアルコー
 ルとは異なる共重合単位を表し、1、mおよびnはそれぞれ酢酸ビ
 ニル重合単位、ビニルアルコール重合単位、および共重合単位Xの
 共重合モル数を示し、1およびnは0であってもよいー

および上記式 (I) のポリビニルアルコール系重合体とジケテンとの反応生成物から選ばれる少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 項に記載の親水化処理剤。

3. 前記成分 (A) が下記一般式 (II) :



—但し、R4 は水素原子または CH_3 基を表し、R5 および R6 は、それぞれ互いに独立に、水素原子、C1～C4 アルキル基、ベンジル基、または C1～C3 ヒドロキシアルキル基を表す。

により表されるアクリルアミド化合物の水溶性重合体および水溶性共重合体から選ばれる少なくとも 1 種のアクリルアミドポリマーである請求の範囲第 1 項に記載の親水化処理剤。

4. さらに (E) 防菌・防黴剤、有機架橋剤および界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤を含有する請求の範囲第 1 項から第 3 項までのいずれか 1 項に記載の親水化処理剤。

5. 前記非イオン性官能基を有する親水性ポリマー (A) 100 重量部に対して、前記イオン性官能基を有する親水性ポリマー (B) を 0.1～1000 重量部、前記バナジウム化合物 (C) をバナジウムイオン換算で 0.1～200 重量部、前記 Zr, Ti, Si からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物 (D) を元素換算で 0.1～200 重量部の重量比率で配合した請求の範囲第 1 項から 4 項までのいずれか 1 項に記載の親水化処理剤。

6. それぞれ、請求の範囲第 1 項に記載の非イオン性官能基を有する親水性ポリマー (A) を固形分として 0.05～50 g/L と、

イオン性官能基を有する親水性 ポリマー (B) を固形分として
0.05 ~ 50 g/L と、バナジウム化合物 (C) をバナジウムイ
オン換算で 0.05 ~ 10 g/L と、Zr, Ti, Si からなる群
から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物 (D) を元素換
5 算で 0.05 ~ 10 g/L とを含有することを特徴とする金属材料
の親水化処理液。

7. 請求の範囲第 1 項から第 6 項までのいずれか 1 項に記載の金属
材料の親水化用処理剤もしくは処理液を、金属材料の表面に付着さ
せ、これを乾燥して親水性皮膜を形成することを特徴とする金属材
10 料の親水化処理方法。

8. 請求の範囲第 1 項から第 6 項までのいずれか 1 項に記載の金属
材料の親水化用処理剤もしくは処理液を、金属材料の表面に付着さ
せ、これを乾燥することによって前記表面に親水性皮膜が形成され
ることを特徴とする金属材料。

15 9. 請求の範囲第 1 項から第 6 項までのいずれか 1 項に記載の金属
材料の親水化用処理剤もしくは処理液を、熱交換器の放熱部もしくは
冷却部を構成する金属材料の表面に付着させ、これを乾燥するこ
とによって前記表面に親水性皮膜が形成されたことを特徴とする熱
交換器。

2000 年 5 月 11 日

日本パーカライジング株式会社
技術管理部御中

〒113-0033 東京都文京区本郷2丁目26番11号

浜田ビル3階

村井特許事務所

TEL 03-5684-8747 FAX 03-5684-8748



国際特許出願 PCT/JP99/05652

名称：金属材料の親水化処理剤、親水化処理液、親水化処理方法、
および熱交換器

貴ケース番号：

当所ケース番号：P188PCT

拝啓 貴社益々御清栄の段お慶び申し上げます。

標記の件に関し下記書類をお届け致しますので、ご査収の上宜しく
お取り計らいの程お願い致します。

敬具

記

1. 国際出願番号通知書
2. 優先権書類受理通知書
3. 調査用写し受理通知書
4. 国際調査報告書
5. 記録原本受理通知書
6. 国際公開公報
7. 指定国段階以降伺い
8. 現地応答・補正手続完了報告
- ⑨. PCTよりの公報

同封書類：

受理官庁からの書類

通

国際調査機関からの書類

1 通

国際事務局からの書状

通

REC'D 06 OCT 2000

WIPO

PCT

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 P 1 8 8	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 9 9 / 0 5 6 5 2	国際出願日 (日.月.年) 1 4 . 1 0 . 9 9	優先日 (日.月.年) 1 5 . 1 0 . 9 8
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C 2 3 C 2 2 / 4 0		
出願人 (氏名又は名称) 日本パーカライジング株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 2 6 . 0 4 . 0 0	国際予備審査報告を作成した日 2 2 . 0 9 . 0 0	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 鈴木 正 紀 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 4	4 E 8 5 2 0

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

1-9

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲

1-9

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

1-9

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

国際調査報告で引用した各文献には、非イオン性官能基を有する親水性ポリマーと、イオン性官能基を有する親水性ポリマーと、バナジウム化合物と、Zr, Ti, Siからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物と、を有する金属材料の親水化処理剤については記載も示唆もない。

PCT

EP



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 P 1 8 8	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 9 9 / 0 5 6 5 2	国際出願日 (日.月.年) 1 4 . 1 0 . 9 9	優先日 (日.月.年) 1 5 . 1 0 . 9 8
出願人 (氏名又は名称) 日本パーカライジング株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT18条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 22/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 22/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-1999
 日本国登録実用新案公報 1994-1999
 日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 62-273843, A (昭和アルミニウム株式会社), 27. 11月. 1987 (27. 11. 87) (ファミリーなし)	1-9
A	JP, 61-182988, A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシ ャフト), 15. 8月. 1986 (15. 08. 86) (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 12. 99

国際調査報告の発送日

11.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E 8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424